

熱処理ポリアクリロニトリルの発光熱分析

橋本寿正、武井信広、高久 明

(昭和63年2月9日受理)

Thermoluminescence and Oxyluminescence from Heat-treated Polyacrylonitrile

Toshimasa Hashimoto, Nobuhiro Takei and Akira Takaku

Thermoluminescence (TL) and oxyluminescence (OL) have been observed in polyacrylonitrile (PAN) films heat-treated at elevated temperatures in vacuum and in air. In the TL curve of untreated PAN, two peaks was observed at 110 and 160°C. The peak at 110°C was attributed to the molecular motions in the paracrystalline and the peak at 160°C was the amorphous phases, respectively. The pattern of TL glow curves, in both shape and intensity, vary in a characteristic manner reflecting the heat-treatment condition.

When polymers are heated in air or oxygen atmosphere at high temperature, a light emission caused by oxydation is observed as a function of temperature. This phenomenon is called OL. The OL peak observed in the heat-treated PAN was also attributed to the molecular relaxation of PAN. It was shown that these two analysis are useful tool for investigation of the degradation and oxydation of PAN, since these are very sensitive method compared with conventional analysis such as IR spectra or DSC.

1. 緒 言

高分子などの有機材を対象とした熱分析方法の一つに、昇温過程での試料からの発光を観測する方法がある。主として発光原因や目的の違いから、大きく2つの方法に分かれて発達してきた。一つは、熱ルミネセンス(Thermoluminescence; TL)と名付けられた方法である。高分子材料は、低温でX線や γ 線などの高エネルギー線の照射を受けてからあたためられると、発光を生じることが多い。この現象(TL)は、照射によって生じたトラップ電荷と正イオンの再結合によると考えられている。このTL発光強度を温度の関数としてプロットしたものをグロー曲線と呼ぶ。高分子のグロー曲線には、いくつかのピークが観測されるが、それらは高分子の分子運動と密接に対応関係しており、分子運動の解析法の一つに

数えられている¹⁾。

もう一つの発光熱分析は、酸化雰囲気下で試料を昇温したときの発光を、TLと同様に温度の関数として得るものである。これは酸化反応に伴う発光で Ashby²⁾によってオキシルミネセンス(Oxyluminescence; OL)と命名された。この方法は酸化安定剤の効果など、高分子の熱安定性を検討する方法として応用されてきた³⁾⁻⁷⁾。グロー曲線の解析は現象論的になされているが、発光原因についても、発光スペクトルの測定など^{6), 7)}様々な角度から検討されているが、不明な点がいくつか残されている。測定法として確立するには、測定上の技法上の進歩ばかりでなく、キャラクターゼーションの十分なされた試料について総合的にデータを蓄積し因果関係を検討することも1つの有力な研究方向である。

本研究では、ポリアクリロニトリル(PAN)を系統的に熱処理した試料について、TLおよびOLを測定した。PANを主要成分としたアクリル繊維から炭素繊維を製造する場合、200°Cから300°Cでの酸化熱処理されるが、炭化前処理として重要な意味を持つ過程である。この熱処理PANについて、TLとOLという二つの高感度な発光熱分析を用いることによって空気酸化過程に

東京工業大学有機材料工学科：東京都目黒区大岡山2-12-1 〒152

Department of Organic and Polymeric Materials
Tokyo Institute of Technology
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

おける分子運動、構造変化と発光現象との関連を詳細に検討した。

2. 実験

2.1 試料

本研究で用いた試料は、市販のアクリロニトリルモノマをレドックス触媒で重合して得たホモポリマである。この試料の5%ジメチルホルムアミド(DMF)溶液をガラス板上にキャストして厚さ10 μ m程度のフィルムに成形した。真空乾燥および温水による洗浄をくりかえして十分な脱溶媒をおこなった後、測定に供した。発光測定は、試料の厚さおよび面積(1cm²)を一定に行った。またTL測定には、ドライアイス温度でコバルト60からの γ 線を1 Mrad 照射したものを用いた。

2.2 測定手順

発光は、当研究室で組み立てた装置を用いて測定した。試料部は完全な暗黒に保たれ、発光を観測する光電子倍增管へ通ずる窓と、240 $^{\circ}$ Cまで温度制御可能な試料台を内蔵している。試料は銀ペーストで試料台に密着させた。なお、銀ペーストからの発光は、無視できる程度であることを確認した。受光は、浜松ホトニクス社製光電子増倍管を-1000 Vで使用して行った。測定雰囲気は、空气中(O.L.)および10⁻² Paの真空中(T.L.)の二種類を適宜選択した。昇温速度は、いずれの測定でも5 K/minとした。

2.3 比較測定

熱処理過程で起こる反応を検討するために、以下の測定を行った。熱分析(DSC)は、セイコー電子S SC 560 S型走査熱量計を用い、空气中5 $^{\circ}$ C/minで測定した。赤外吸収スペクトルは、日本分光FTIR-3型スペクトロメータを用い、フィルム状試料を透過法によって測定した。

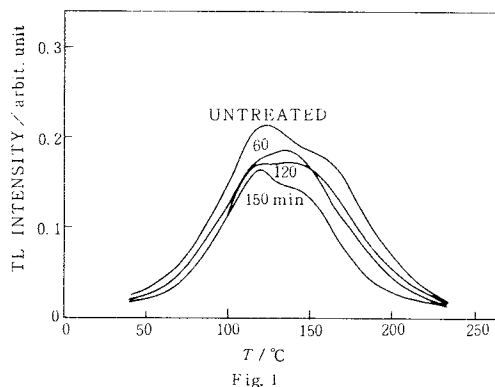


Fig. 1 TL grow curves of PAN films heat-treated at 230 $^{\circ}$ C in vacuum for various periods as indicated in the figure.

3. 結果と考察

3.1 γ 線照射試料のTL曲線

Fig. 1は真空中230 $^{\circ}$ Cで種々の時間熱処理したPANのTL曲線を示す。TLは、低温で γ 線を照射した後、真空中で昇温して得た。Fig. 1の各グロー曲線には、2つのピークがそれぞれ110 $^{\circ}$ Cと160 $^{\circ}$ C近傍に出現している。いったん240 $^{\circ}$ Cまで熱した後、再度昇温しても発光は観測されない。

TLは一般に照射によって試料内部にトラップされた電子が、分子運動に対応した温度で解放された親イオンと再結合する結果生ずると考えられている。本実験の温度域でのPANの分子運動については、いろいろな提案がなされていて議論が盛んである^{8), 12)}。我々は熱刺激電流の結果をもとに低温側のピーク(α IIピーク)を準結晶相の運動、そして高温側のピーク(α Iピーク)を非晶相の運動に対応していることを報告した⁸⁾。TL曲線に出現する2つのピークも、従来の方法で知られているPANの分子運動の起こる温度と良い対応がある。従って、TLのピークもまた分子運動を反映していると考えて良いと思われる。

Fig. 1から明らかなように、高温側のピーク高さが処理時間と共に若干減少していく傾向を示す。しかし、230 $^{\circ}$ C真空という熱処理条件では変化は少なく、図には示していないが350分程度の処理を行ってもTL曲線に大きな変化は見られなかった。PANを熱処理すると、側鎖ニトリル基の付加的重合などによる変性で主鎖が剛直化する。その結果、熱処理時間とともに分子運動性が変化すると考えられる⁹⁾。したがって真空中で230 $^{\circ}$ Cでの熱処理物でTLがあまり変化しないということは、ニトリル基の付加的重合といった反応はまだ起こりにくく、さらに高温での熱処理を受けなければ、分子運動性に影響を与える程の変性は起こらないことが推定される。またFig. 1での測定した各処理物は、ほとんど着色が認められなかったが、このこともまた反応が進行していないことを反映していると考えられる。

一方、Fig. 2は230 $^{\circ}$ C空气中で、それぞれ図示した時間で熱処理した試料のTL曲線である。測定は真空中で昇温して行った。発光強度やピークの形は、真空処理の場合と異なり、処理時間と共に急激に変化している。特に顕著な相違は、高温ピークが熱処理を短時間しかしていない試料でも観測できなくなることである。同時に、全体の発光強度も処理時間とともに減少し、120分程度の熱処理ではもはやTLが観測できなくなる。

このような空气中での熱処理による分子運動性の変化は、熱処理PANの熱刺激電流の結果⁹⁾と同一な傾向で

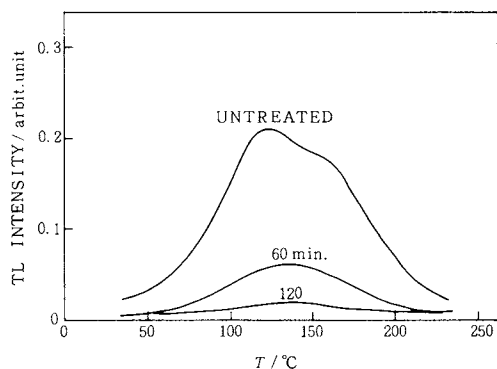


Fig. 2 TL grow curves of PAN films heat-treated at 230°C in air for various periods as indicated in the figure.

ある。空气中 230 °C という条件下では、ニトリル基の付加的重合などのポリマの構造変化が急激に生じ、分子運動性に著しい影響を与えていることが推定される。またこれらの空气中処理試料は、茶褐色に着色していたことから反応の進行が支持される。

3.2 熱処理試料のOL曲線

未照射の試料は、240 °C 程度までの本実験温度範囲では、真空中で昇降温をくりかえしても発光を全く生じなかった。そこで酸素存在下での昇温による発光、つまりオキシルミネセンス (OL 曲線) の特徴を調べるため以下の検討を行った。

あらかじめ空气中 230 °C で熱処理した試料を、空气中で昇温しても 230 °C 以下の温度域では全く発光が観測されなかった。このことは熱処理中に十分酸化されたため、再昇温過程ではもはや酸化される部分が残っていないため発光を生じないと考えられる。そこでクライオスタット中で、試料を真空中で 230 °C に加熱し、種々の時間だけ熱処理した。これらの試料を、真空を保ったまま室温まで冷却してから空気を導入した。しかし、室温では処理時間が長い試料でも、ほとんど発光は観測されなかった。次いで、この空気を導入した状態で、昇温したところ、ピークを持つ顕著な発光曲線が得られた。その代表例として、230 °C で 60 分間真空熱処理した試料の OL 曲線 (空气中昇温) を、同一条件で熱処理した試料の γ 線照射 TL 曲線 (真空中昇温) と共に Fig. 3 に示す。

二つの発光曲線は、ほぼ同一の温度に、2つのピークが出現した類似の形状の曲線である。しかし、発光量は同一試料量で OL の方が 60 倍程大きく、明かに発光原因に相違が存在することを示している。この様に全く同一の熱処理を受け、一方は γ 線照射によって生じたトラップ電荷の再結合、他方は酸化という異なった発光機構

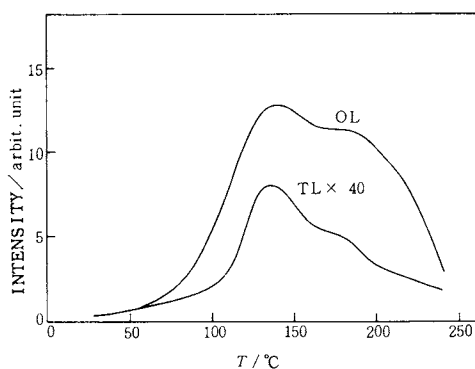


Fig. 3 TL and OL grow curves of PAN films.

による発光にも拘らず同一の温度にピークを持っている点は注目される。すなわち真空熱処理を受けた PAN が酸化する際も、分子運動が関与しているものと考えられる。

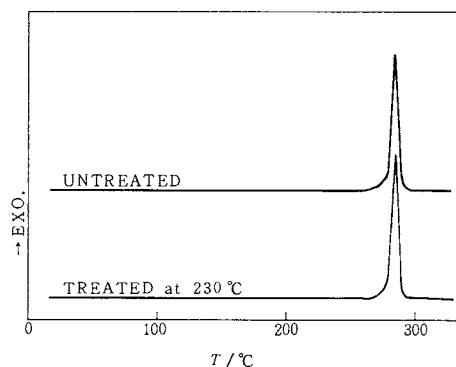


Fig. 4 DSC curves of PAN film heat-treated at 230°C in vacuum for 60 min and untreated PAN film.

Fig. 4 は、230 °C で 60 分間真空熱処理した試料の DSC 曲線 (空气中昇温) である。この試料の OL 曲線からは相当量の酸化発光が観測されているが、Fig. 4 で明らかな様に DSC 曲線には、100 - 200 °C で発熱は全く観測されていない。DSC 曲線中の 285 °C の発熱ピークは、ニトリル基の付加的重合による発熱ピークである。ここで、真空処理したものと未処理のものがほぼ同一の DSC 曲線を与えることから、ニトリル基の未反応がうかがえる。熱処理温度 230 °C は、ニトリル基の反応を速やかに進行させる温度としては低温過ぎることを示している。換言すると、OL は DSC では観測できないわずかな酸化反応でも、明敏に捉えることができる高感度測定であることを示している。

熱処理を真空中 230 °C で種々の時間行った試料の OL 曲線を Fig. 5 に示す。ここで注目されるのは、未処理試料では、低温側の 100 °C 前後のピークが出現しないことである。この未処理試料では、ガラス転移温度近傍 (150 °C 前後) から発光を開始する。処理時間 30 分で 200 °C 付近の以上での発光が依然として大きくあらわれるが、低温側にピークがわずかに出始める。さらに熱処理時間が 60 分程度になると、TL と同様な大きな 2 つのピークが観測されるようになる。

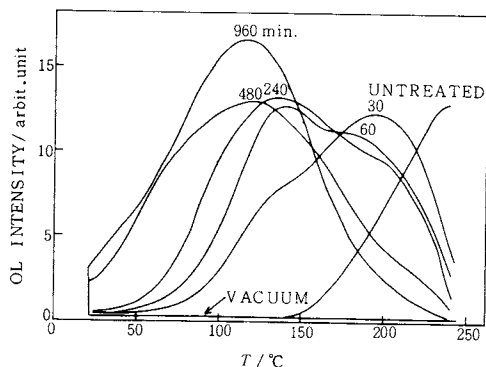


Fig. 5 OL grow curves of PAN films heat-treated at 230 °C in vacuum for various periods as indicated in the figure.

ところが、さらに長時間の熱処理を受けると高温側ピークが減少し、低温のピークのみが大きく出現するようになる。低温ピークの出現には 230 °C では一定の時間以上の熱処理をうける必要があることがわかる。一方、高温側のピークはいったん大きく観測されるようになった後、熱処理時間の増大とともに減少する傾向をしめた。

熱処理を 230 °C で行った試料について得られた OL 曲線から、低温ピークの温度、初期勾配から求めた低温ピークの活性化エネルギー、及び全体の発光量をそれぞれ熱処理時間に対してプロットしたのが Fig. 6 である。熱処理が長時間になるにつれ、全体の発光量は増加傾向を示しているが、一方ピーク温度及び活性化エネルギーは処理時間が長くなるとともに低下する傾向にある。

OL の結果は、真空中 230 °C における熱処理では、PAN 中に酸化されやすい構造が次第に形成されること特に準結晶領域に形成されることを意味する。この構造は、空気中では 100 °C 前後という比較的低温で酸化される。また処理時間の増大とともにピーク温度の低下や活性化エネルギーの低下が見られることから、長時間処理する程より酸化されやすい構造となることが推定される。

Fig. 7 は、PAN の熱変性で生じる代表的な反応を

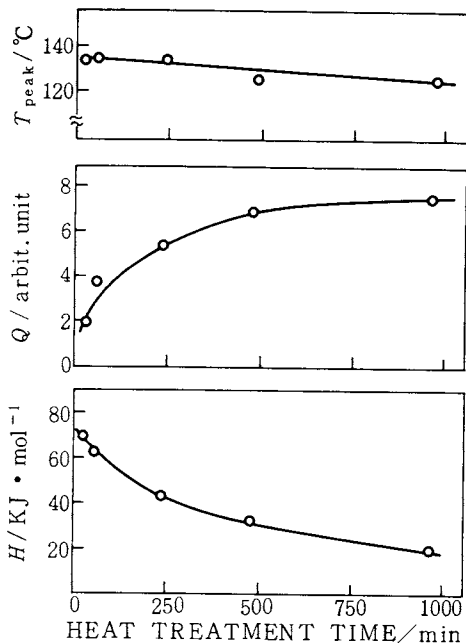


Fig. 6 Variation of the activation energy H and total OL intensity Q , and peak temperature with heat treatment time at 230 °C in vacuum.

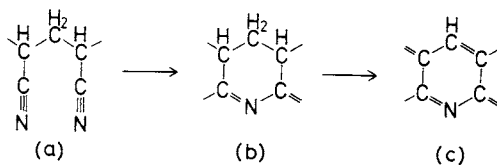


Fig. 7 Typical structural changes of PAN.

図示したものである。空気中での熱処理では、(c) の構造が主に生成される。これに対し真空中処理では、いわば中間体ともいふべき (b) の構造が生成すると考えられる。この構造は真空中ではもちろん安定に保たれるが、室温空気中でも急激な酸化は起こらないものと考えられる。(b) は空気中での昇温の過程で酸化して (c) の構造になる。このときの (b) から (c) への酸化反応で発光するものと推定される。この比較的に安定な構造 (b) は、非晶相と準結晶相の両方に生成され、それぞれの分子運動による助けをかりて、酸素との結合が促進され、より安定な構造 (c) へ変化することが示唆される。

Fig. 8 に出発の未処理試料、230 °C - 60 分真空処理試料、及び真空熱処理後空気中で 240 °C まで昇温して

酸化させたもの、この三種の試料の赤外線吸収スペクトルを示す。2210 cm^{-1} 帯のニトリル基の吸収は、いずれの試料でもほとんど同程度の強度を示し、変化していない。このことは、DSCでも熱の出入りの変化は見られないという結果とも一致し、OLを与える構造変化は、ニトリル基の付加的重合反応全体から見てごくわずかな量であることを意味する。また空气中で昇温してOLを測定した後の試料である Fig. 8 (c) では、1600 cm^{-1} 付近のピークがわずかに増大し、酸化によってカルボニル基または主鎖2重結合が増大していることを示している。

これらの赤外線吸収スペクトルの結果から、TLまたはOL測定は、分子運動性に影響する程の大きな分子鎖の変性が起っていない、初期の浅い熱処理段階で威力を発揮する分析法であることが明らかである。

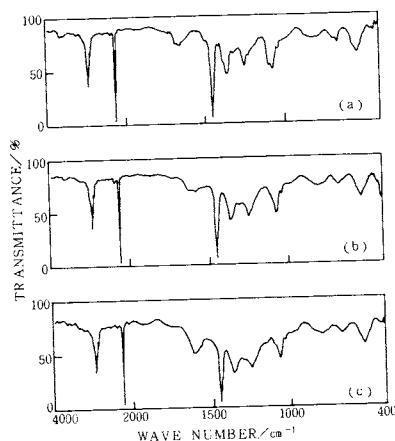


Fig. 8 (a) IR spectrum of original PAN film; (b) spectrum of PAN film heat-treated at 230°C in vacuum for 60 min; (c) spectrum of PAN film after OL measurement of (b).

4. 結 論

ポリアクリロニトリルの熱処理による変性の検討に、TL及びOL法を適用し、特に熱変性初期の反応について以下の結論を得た。

1. TLでは、準結晶と非晶相の分子運動に対応した

温度でピークが観測された。これらのピークは熱処理条件に敏感で、TLはPANの熱変性初期における分子運動性解析手法として有効であることが示された。

2. PAN熱処理物のOLは、TLと同様に10°と160°C近くに2つのピークをもち、熱処理条件によってピークの形や大きさが変化した。しかし、発光量はTLの約60倍となり発光機構の相違を示した。

3. OLは、真空中熱処理で生じた環状構造が酸化することによって発現することを結論した。

4. OLは、DSCや赤外線吸収スペクトルの結果などと併せて考察した結果、全体の数パーセント以内のニトリル基が関与する反応でも敏感に捉えることができることを明らかにした。

文 献

- 1) “熱分析の基礎と応用”，熱測定学会編（科学技術社）：R.H. Partridge, “The Radiation Chemistry of Macromolecules 1”, 193, Academic Press, N.Y. (1973).
- 2) G.E. Ashby, *J. Polym. Sci. L*, 99 (1961).
- 3) M.P. Schard and C.A. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.* 8, 985 (1964).
- 4) R.E. Barker, Jr., J.H. Danne and P.M. Rentzepis, *J. Polym. Sci. Part A-3*, 2033 (1965).
- 5) A.M. Wynne and W.W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* 14, 61 (1976).
- 6) W.W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* 72, 363 (1984).
- 7) C.H. Hsueh and W.W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* 99, 37 (1986).
- 8) 高久 明, 橋本寿正, 加藤義文, 清水二郎, 繊維学会誌 39, T-273 (1983).
- 9) 橋本寿正, 戴承渠, 高久 明, 清水二郎, 繊維学会誌 40, T-171 (1984).
- 10) 南俊輔, 吉原敏雄, 佐藤宏, 高分子化学 29, 109 (1972).
- 11) K. Miyachi and R.D. Andrews, *Appl. Polym. Symp.* 25, 127 (1974).
- 12) R. Hayakawa, T. Nishi, K. Arisawa and Y. Wada, *J. Polym. Sci. A-2*, 5, 165 (1967).